

English translation of Claim:

5 1. A porous carbon material comprises carbon fibers and a carbonaceous binder, wherein the material has a single peak in pore distribution and satisfies the following formulas:

$$0.6 \leq x \leq 0.8, \text{ and}$$

$$10 \times x^{-3} + 50 \leq y \leq 10 \times x^{-3} + 60,$$

10 where x is a rate of void and y is an average diameter (μ m) of pores.

2. A porous carbon material according to claim 1, wherein a length of each of the carbon fibers is in the range of 3 to 20 mm and the average diameter of pores is in the range of 5 to 40 μ m.

15 3. A porous carbon material set forth in claim 1 or 2 which is produced by forming a preform by impregnating carbon fibers having length of 3 to 20 mm with a thermosetting resin included a forming agent therein and backing the preform at a temperature of 1000 to 3000 °C.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-167855

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.*

識別記号

F I

C 0 4 B 38/02

C 0 4 B 38/02

P

H 0 1 M 4/96

H 0 1 M 4/96

M

// C 0 4 B 35/83

C 0 4 B 35/52

E

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-340513

(22) 出願日

平成8年(1996)12月5日

(71) 出願人

000003090

東邦レーヨン株式会社

東京都中央区日本橋3丁目3番9号

(72) 発明者

林 正裕

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234番地

東邦レーヨン株式会社三島工場内

(72) 発明者

島崎 賢司

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234番地

東邦レーヨン株式会社研究所内

(54) 【発明の名称】 多孔質炭素材

(57) 【要約】

【目的】 機械的強度が高く電気特性に優れた電極材に適した多孔質炭素材を提供すること。

【構成】 炭素繊維と炭素質バインダーからなり空隙率 X が $0.6 \leq X \leq 0.8$ の範囲において平均細孔径 y (μm) が $10 \times X^{-1} + 50 \leq y \leq 10 \times X^{-1} + 60$ の範囲とする、単一なピークの細孔分布を有する多孔質炭素材

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素繊維と炭素質バインダーからなり、空隙率 x が、

$0.6 \leq x \leq 0.8$ の範囲において

平均細孔径 y (μm) が

$10 \times x^{-1} + 50 \leq y \leq 10 \times x^{-1} + 60$

の範囲である、単一なピークの細孔分布を有する多孔質炭素材。

【請求項2】炭素繊維が繊維長3～20mmの短繊維で平均細孔径が5～40 μm であることを特徴とする請求項1記載の多孔質炭素材。

【請求項3】繊維長3～2.0mmの炭素繊維に発泡剤が含まれた熱硬化性樹脂を含浸させて成形後、1000～3000℃で焼成した請求項1乃至2記載の多孔質炭素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多孔質炭素材に関するものであり、更に詳しくは、燃料電池等の電極材に使用する多孔質炭素材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磷酸型燃料電池などの電極材には、多孔質炭素材が使用されている。効率の良い大型の電池の開発の為に、更に薄くて大型の多孔質炭素材が必要とされている。この為に、機械的強度の向上が不可欠であり、炭素繊維を基材とした多孔質板が、特開昭60-44963号公報等に記載されている。

【0003】多孔質炭素材を燃料電池の電極材に用いる場合には、全体としての空隙率を高くすると共に、個々の細孔の径を必要とする大きさに制御した多孔質炭素板を調製しなければならない。特開昭61-50912号公報には、可溶性粒状物質を炭素繊維及び結合材と混合、加熱成形後に、可溶性物質を溶出除去した後、炭素化して必要な細孔径を得る方法が記載されている。

【0004】また、特開昭63-236771号公報には軽量炭素材を得るために炭素繊維に発泡性の結合材を加えて、発泡、硬化、炭素化する方法が記載されている。

【0005】特公平5-44779号公報には、炭素短繊維を用いた燃料電池電極材が記載されている。特開昭63-236771号公報には、発泡性の結合材の発泡倍率を変えて、全体の高密度、熱伝導率、圧縮特性等の物理的、機械的特性について制御すること等、多孔質炭素材の諸特性を制御する方法が記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】特公昭61-50912号公報には、細孔径を制御する為に、可溶性物質を添加、成形硬化後に除去して炭素化する方法が記載されている。しかし、発明者等の検討によると、この方法による多孔質炭素材は、図3に示すように細孔径分布のピー

クが2つ生じる。

【0007】熱硬化性樹脂、例えば、フェノール樹脂によって成形硬化、炭素化した場合、加熱硬化時に溶剤或は縮合水が揮発して、その跡がボイドとして残る。また多孔質材を製作する為に、通常樹脂量を少なくして成形する為に、樹脂の無い部分がボイドとして残存する。或は、樹脂の炭化収縮によって、クラックが生じる場合もある。

【0008】揮発又は除去可能な添加物により、一定の細孔径を得ようとした場合は、除去によって生じた細孔と、マトリックス即ち樹脂の欠落或は収縮などによって生じた細孔が共存し、単一でシャープな細孔径分布が得られない。このため、多孔質炭素の電気特性が低下するという問題がある。本発明はこうした問題点に鑑みされたもので、機械的強度が高く、電気的特性に優れた電極材に適した多孔質炭素材を提供する事を目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】こうした事から発明者等の鋭意検討の結果本発明に至った。即ち、本発明の多孔質炭素材は、

(1) 炭素繊維と炭素質バインダーからなり、空隙率 x が、 $0.6 \leq x \leq 0.8$ の範囲において、平均細孔径 y (μm) が、 $10 \times x^{-1} + 50 \leq y \leq 10 \times x^{-1} + 60$ の範囲である、単一ピークの細孔分布を有する多孔質炭素材。

(2) 炭素繊維が繊維長3～20mmの短繊維で平均細孔径が5～40 μm であることを特徴とする請求項1記載の多孔質炭素材。

(3) 繊維長3～20mmの炭素繊維に発泡剤が含まれた熱硬化性樹脂を含浸させて成形後、1000～3000℃で焼成した請求項1乃至2記載の多孔質炭素材、であ

【0010】以下に本発明の多孔質炭素材について、製造方法とともにさらに詳細に説明する。本発明に使用される炭素繊維は、レーヨン、ポリアクリロニトリル、ビッチ等の繊維をそれぞれ既知の方法で炭素化した繊維、或は更に高温で熱処理した黒鉛繊維が用いられる。

【0011】該炭素繊維は、大型の多孔質材を成形する為に、ペーパー状、フェルト状などのシート状に加工される。そのまま連続繊維即ち長繊維で使用される場合もあるが、大型の均一なシート材を安価に製造する為に、好ましくは、3～20mmにカットされる。繊維長が3mmより短いと、得られたシート材の強度が低く、更に該シートより製造された多孔質炭素材の強度も低くなる。繊維長が20mmより長くなると、シート成形時に繊維が均一に分散せず、不均一なシートが成形される。

【0012】次に該炭素繊維をシート状に加工する。シート状への加工は、湿式で抄紙したCFペーパー、乾式でニードルパンチしたCFフェルト等の不織布等が利用さ

れる。

【0013】該炭素繊維シートに、発泡剤を含有した熱硬化性樹脂を含浸させる。熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂等が用いられる。炭素化収率の高いフェノール樹脂或はフラン樹脂などが特に好ましい。炭素化収率が、30%以上であれば実用的に問題が無いが、特に炭化収率40~70%のフェノール樹脂が本発明に適している。これらが炭素質バインダーとして炭素質多孔体に残存する。

【0014】熱硬化性樹脂に添加する発泡剤としては、樹脂成形に一般的に使用されるハロゲン化炭化水素類、フッ素含有ハロゲン化炭化水素類、脂肪族炭化水素類、重曹等の化学的反應発泡剤の単独または混合物等が使用される。

【0015】発泡剤を添加した熱硬化性樹脂を前記炭素繊維乃至好ましくはシート状炭素繊維に含浸する。樹脂の含浸量は、次の式から計算される。

樹脂含有率 = (不揮発分樹脂量) × 100 / (繊維重量 + 不揮発分樹脂量)

ここで、不揮発分樹脂量は該樹脂を樹脂の硬化温度、フェノール樹脂の場合は、140℃で、30分加熱後の残存樹脂重量である。

【0016】樹脂含有率としては40~80%、好ましくは60~70%である。樹脂含有率が小さいと、製品の多孔質炭素材の強度が小さくなる。樹脂含有率の大きいと製品の空隙率が小さくなり、電極材として不適である。

【0017】本発明に使用される炭素繊維の量は、製品の多孔質炭素材に対する体積含有率で5~30%、更に好ましくは10~20%である。炭素繊維の量が少なすぎると、得られた多孔質炭素材の強度が低くなり、炭素繊維の量が多すぎると、空隙率が減り、製品の価格も高くなり好ましくない。

【0018】樹脂を含浸した炭素繊維シートは、必要なサイズにカット後、所定の枚数積層される。積層された炭素繊維シートは、樹脂の硬化温度に加熱、必要により*

* 加圧され成形硬化される。

【0019】成形前の樹脂の含有量、樹脂の種類、発泡剤の種類および含有量、更に成形時において、スペーサを使用、或は成形圧を制御する事により、所定の発泡倍率になる様に制御する。本発明者等は、成形時の発泡倍率を制御する事により、製品の空隙率と平均細孔径に相関関係がある事を見いだした。空隙率 x が0.6より小さい場合、ガス透過性が悪くなり、0.8以上の場合、電解液のリークなどが生ずる。この為、空隙率としては

$$0.6 \leq x \leq 0.8 \text{ の範囲になる必要がある。即ち、空隙率 } x \text{ が } 0.6 \leq x \leq 0.8 \text{ の範囲においては、得られた多孔質炭素材の平均細孔径 } y \text{ (} \mu\text{m) は、空隙率が大きくなると平均細孔径も大きくなり}$$

$$10 \times x^{-1} + 50 \leq y \leq 10 \times x^{-1} + 60$$

の相関を見つけ、空隙率を制御する事により、必要な平均細孔径の多孔質炭素材が得られる事を見いだした。

【0020】次に、マトリックス樹脂を炭素化する為に窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中で、800~1200℃程度に加熱する。昇温速度は、成形物の形状、サイズによって異なるが、一般的に温度斑が生じないように或は分解ガスが急速に発生しないように、大型成形物の場合には、昇温速度を小さくすることが好ましい。平均細孔径は、一般的に使用される水銀ポロシメータによって求めた値である。

【0021】

【実施例】基材としてCFペーパー(東邦レーヨン(株)製ベスファイトBP1060A-ES)に発泡性フェノール樹脂PGA4404(群栄化学工業(株)製)を表1に示す樹脂含有率になるように含浸し、該ペーパーを6~8枚積層し、ホットプレスにて1.7mmのスペーサを用いて、成形温度140℃にて30分加熱して成形した。得られた成形板を窒素雰囲気中2000℃にて焼成し、表1に示す多孔質炭素板が得られた。空隙率と平均細孔径の関係は、図1に黒丸で示される。図2に代表的な細孔分布を示す。

【0022】

【表1】

積層枚数	繊維体積含有率(%)	樹脂含有率(%)	平均細孔径(μm)	空隙率	曲げ強度(kgf/mm ²)
6	13	0.61	29	0.78	4.0
6	14	0.65	27	0.72	4.7
6	13	0.68	24	0.69	5.2
7	15	0.61	28	0.73	6.0
7	16	0.65	25	0.70	8.5
7	17	0.68	18	0.64	8.4
8	18	0.67	7	0.64	8.6

【0023】

【比較例1】実施例と同じ基材を用いて、発泡剤を含有しないフェノール樹脂BLS3135(昭和高分子(株)製)を表2に示す量含浸し、該ペーパー6枚を実施例1と同様に

積層、成形及び焼成した。得られた多孔質炭素材の物性を表2に示す。

【0024】

【表2】

積層枚数	繊維体積含有率(%)	樹脂含有率(%)	平均細孔径(μm)	空隙率	曲げ強度(kgf/mm^2)
6	13	0.60	40	0.74	3.9
6	13	0.85	40	0.69	4.9

【0025】

【比較例2】 基材としてCFペーパー（東邦レーヨン（株）製ベスファイトBP1060A-ES）を用いて、発泡剤を含有しないフェノール樹脂BLS3135（昭和高分子（株）製）、炭素化収率が30%以下の熱可塑性樹脂（TP）粉末としてオルガソール1002D*

*（ATO CHEM社製）を表3に示す量含浸し、該ペーパー6枚を実施例1と同様に積層、成形及び焼成した。得られた多孔質炭素材の物性を表3に示す。細孔径分布は図3に示すように2つのピークを持つようになった。

【0026】

【表3】

積層枚数	繊維体積含有率(%)	樹脂含有率(%)	TP体積含有率(%)	平均細孔径(μm)	空隙率	曲げ強度(kgf/mm^2)
6	13	0.60	20	17	0.74	3.5

【0027】

【発明の効果】 すなわち、本発明は、機械的強度が高く、特定の空隙率及び平均細孔径を備えた多孔質炭素材であるため、機械的強度、電気特性に優れた磷酸電池電極材を提供することができるものである。

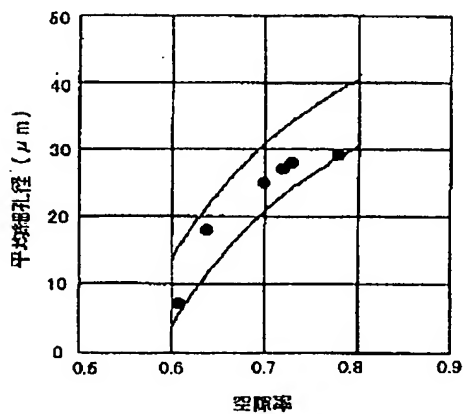
【図面の簡単な説明】

※【図1】 空隙率と平均細孔径（ μm ）の関係を示したグラフである。

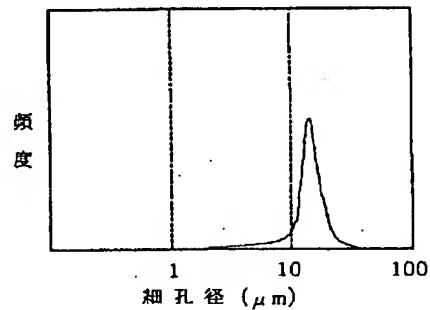
【図2】 発泡樹脂使用材の細孔径分布を示したグラフである。

20 【図3】 熱可塑性樹脂粉末使用材の細孔径分布を示したグラフである。

【図1】



【図2】



【図3】

